

(10)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 57077022 A

(43) Date of publication of application: 14 . 06 . 82

(51) Int. Cl	C01B 33/28 C08K 3/34	
(21) Application number:	55149321	(71) Applicant: NIPPON CHEM IND CO LTD;THE
(22) Date of filing:	27 . 10 . 80	(72) Inventor: KASHIWASE HIROYUKI TAKATSU SHOZO MITA MUNEKO SATO GENICHI MORISHITA TOSHIHIKO KONOUE YUTAKA

(54) METAL-SUBSTITUTED A-TYPE ZEOLITE AND ITS
MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture inorg. powder usable as an additive for improving the physical properties of various kinds of org. substances, a filter or a catalyst by substituting divalent metallic ions for part of the Na of sodium A-type zeolite.

CONSTITUTION: An aqueous soln. of sodium silicate is mixed with an aqueous soln. of sodium aluminate in 0.5W3mol ratio of SiO₂/Al₂O₃ without causing back

mixing, and the resulting amorphous aluminosilicic acid gel is aged to form sodium A-type zeolite crystals. The crystals are separated by filtration, washed in water, dispersed in water again, and brought into contact with an aqueous soln. of salt of Mg, Ca, Ba, Sr or other divalent metal having >5pH to substitute metallic ions for part of the Na ions. Thus, metal-substituted A type zeolite powder contg. residual Na ions by 210% as Na₂O is manufactured. This powder has a uniform particle size distribution in which 28μm particle size occupies 70%.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57-77022

⑫ Int. Cl.³
 C 01 B 33/28
 C 08 K 3/34

識別記号
 CAB

庁内整理番号
 6765-4G
 6911-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月14日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ A型ゼオライト金属置換体およびその製造法
 ⑮ 特 願 昭55-149321
 ⑯ 出 願 昭55(1980)10月27日
 ⑰ 発明者 柏瀬弘之
 船橋市習志野台2-44-15
 ⑱ 発明者 高津章造
 鎌ヶ谷市中沢1489-420
 ⑲ 発明者 三田宗雄
 千葉市真砂3-16-1-213

⑳ 発明者 佐藤源一
 東京都江戸川区小松川1-10
 ㉑ 発明者 森下敏彦
 東京都江戸川区小松川1-10
 ㉒ 発明者 木ノ瀬豊
 東京都江戸川区小松川1-10
 ㉓ 出願人 日本化学工業株式会社
 東京都江東区亀戸9丁目15番1号
 ㉔ 代理人 弁理士 曽我道照 外1名

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

明細書

1. 発明の名称

A型ゼオライト金属置換体およびその製造法
 2. 技術分野の範囲

(1) ナトリウムA型ゼオライトをイオン交換により他の金属イオンで置換して得たナトリウムイオンがNa₂Oとして10重量%以下であるA型ゼオライト金属置換体であつて、その置換体の酸度特性が電子顕微鏡観察では実質的に0.1ないし1.0μmの範囲にあり、かつ光透過程度測定法では酸性より以下との範囲区分が30%以上であるような均一な酸度分布を有することを特徴とするA型ゼオライト金属置換体。

(2) A型ゼオライト金属置換体の粒子が球状ないし丸味のある立方体からなる特許請求の範囲第3項記載のA型ゼオライト金属置換体。

(3) 他の金属イオンがNa₂O金属イオンからなる酸性による範囲第3項記載のA型ゼオライト金属置換体。

(4) 2価金属イオンがMg⁺⁺、Ca⁺⁺、Ba⁺⁺、Sr⁺⁺、Mn⁺⁺、Co⁺⁺、Ni⁺⁺、Cu⁺⁺、Cd⁺⁺、Zn⁺⁺、Ou⁺⁺、Sn⁺⁺又はPb⁺⁺から選ばれた少なくとも1種の金属イオンである特許請求の範囲第3項ないし第4項のいずれかに記載のA型ゼオライト金属置換体。

(5) 塩酸ソーダ水溶液とアルミニウムソーダ水溶液とをモル比810₁/Al₂O₃が0.3ないし1の範囲においてパンクミキシングのない状態で反応させてゲルを生成させた後、該ゲルを熟成し、結晶化して得られる結晶を水洗し、次いで該結晶粒子を金属塙水溶液に溶解させてイオン交換することを特徴とするA型ゼオライト金属置換体の製造法。

(6) イオン交換はpH3以上の水溶液で行う特許請求の範囲第3項記載のA型ゼオライト金属置換体の製造法。

(7) パンクミキシングのない状態での反応を特徴的の直管装置を用いて行う特許請求の範囲第3項記載のA型ゼオライト金属置換体の製

特開昭57-77022(2)

物質第3号第5,946号明細書)、(2)含水率1%～2%の不活性ゼオライトを他の安定剤として併用する場合(本邦特許第4,000,100号明細書)、(3)ナトリウム塩のイオン交換容量が2.1 meq/g以上のゼオライト結晶のアルミニウム酸塩を用いる場合(特開昭54-34,336号)等がある。

これらはいずれも主として結晶構造にNa⁺を有するナトリウムA型ゼオライトを用いた例であり、また一部にはこれと等価的にカルシウムゼオライトの如き置換ゼオライトも示唆しているが、具体的には全く暗示されていない。

本発明者らは、これらの提案に基づきナトリウムA型ゼオライトの含ハロゲン化合物、特に塩化ビニル化合物に対する熱安定化能に關し数多くの実験を試みたが、前記の提案にも記らず該性能はナトリウム特有の赤味を呈する着色が加熱始めから生じて失敗的に實用性を期待できるものにはならなかつた。

また、たとえばカルシウム置換と称する同じ種類の置換ゼオライトであつてもその酸塩への

適用において均一性にバラツキが多く、また特にSの耐候性に大きな差異が生じる欠点も認められた。更に一方、他の安定剤との併用による物理性をみると著しい変化を生じる等の問題があり、このような弊害は皆ハロゲン化合物にかららず、例えばホリオレフイン後脂、エチレン-酢酸ビニル系系あるいはゴム等への添加物として配合した場合にも同様の傾向を示した。上述の事実に基み本発明者らは更に観察研究を進めたところ、A型ゼオライトの性能が酸性金属と強固なアトリウムの直接的關係があり、かつ、その耐候性によって云々石されることを知見し、これに基づいて各種の供試添加剤等の分野に好適なA型ゼオライトの改質に成功し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はナトリウムA型ゼオライトをイオン交換により他の金属イオンで置換して生成ナトリウムイオンがNa⁺として1.0直角以上であるA型ゼオライト並無機鉱体であつて、セッカ換体の特徴性が電子顯微鏡的観

察では一次粒子が実質的に0.1ないし1.0 μmの範囲にあり、かつ光透過式粒度測定法では直角1μm以下の粒度分布が80%以上であるような均一な粒度分布を有することを特徴とするA型ゼオライト金属置換体に関し、更にその効果的な製造法に係るものである。

一般に、"ゼオライト"なる意味は特徴的な次元的骨格構造をもつアルミニウム酸塩の結晶であり、SiO₄/Al₂O₃のモル比や結晶構造の違いによつて種々のゼオライトが知られているが、本発明におけるナトリウムA型ゼオライトは置換ゼオライトの総称であつて、一般式 Na_xO·Al_yO_z·(n₁~n₂) SiO₄·nH₂O (n:1.0~4.5)に近い化学組成のカセオン交換能を有する結晶性アルミニウム酸塩である。

このA型ゼオライトは等軸晶系に属する結晶構造を有し、X線回折により示される回折峰のスペクトル特性から容易に確認される。

本発明にかかる置換ゼオライトは前記の如きナトリウムA型ゼオライトのナトリウムイオン

特開昭57- 77022(3)

が他の金属イオンとイオン交換により置換されたA型セオライトであり、その基本的結晶の骨格構造は液体のセオライトと同様である。

本発明の置換セオライトの特徴の一つはセオライト中の残留ナトリウムがNa₂Oとして10重量%以下であることであり、特に好ましくは5重量%以下である。この理由は、セオライト構造体におけるナトリウムイオンと他の金属イオンとの量的バランスによってA型セオライトの特性が左右され、セオライト中にNa₂Oとして10重量%以下にあつてはナトリウムが一部残留していても、置換セオライトの特性が優先し、一方逆にNa₂Oが10重量%を超えると置換セオライトの影響は殆んど見られずナトリウムA型セオライトの特性が著しく優先する傾向を示すからである。従つて、A型セオライト中の残留ナトリウムがNa₂Oとして約10重量%以下の置換セオライトにあつては、相当する金属の置換セオライトの特性をもつようになり、特にNa₂Oが約5重量%以下にあつては、何れの置

換金属イオンの場合にも実質的にそれぞれの置換セオライト本来の特性のみを示すようになるので、所望する用途に応じて各置換セオライトの効果を再現性よく發揮させることができる。例えば塩化ビニル樹脂の添加剤として用いた場合ナトリウムは塩基性が強く塩化水素捕捉剤という機能からは非常に優れている筈であるが、実際にナトリウム塩を塩化ビニル樹脂に配合すると加熱加工初期に樹脂が赤色に着色し、その耐候性も著しく低下する。この点、セオライト結晶構造中のナトリウムも他のナトリウム塩と同様に例外でなくナトリウムセオライトを含む塩化ビニル樹脂を紫外線に曝露すると劣化が激しく赤色に着色して耐候性に著しい悪影響を及ぼす。しかして、残留ナトリウムが約10重量%以下の特定の置換セオライトの場合には、前記のような現象は見られず、特に5重量%以下の場合には常に著しい樹脂安定化能をもつて居る。この事実は他の樹脂についても同様で、それぞれの置換セオライトの特性に外ならないと考え

られる。なお本発明における残留ナトリウムイオン量は電子光学顕微鏡による測定で分析されるべき量を指るものとする。

かかる置換セオライトにおいて、置換すべき金属としてはナトリウムA型セオライトのナトリウムイオンとイオン交換能のある他の金属イオンであれば特に限る必要はない。しかし、工業的には用途的な観点から必ずしも限られるようだが、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛またはカドミウムの如き周期表第Ⅱ族元素、またまたは周期の周期表第Ⅲ族元素、他の元素として例えば、ニッケル、コバルト、銅、チタン、バナジウム、モリブデン、マンガン、グルマニウム、バラジウム、白金、または銀等があげられるが、多くの場合上記元素の金属イオンが適当であり、またそれらは1種または2種以上であつても起立ではない。

次に本発明の他の特徴の一つとして測定の如きを除くセオライトは、次のような数量特性を持

つことが重要である。すなわち、電子顕微鏡的測定では一次粒子が実質的に0.1ないし1.0の範囲にあり、かつ光透過式粒度測定では粒径0.4μ以下の粒度部分が50%以上であるような均一な粒度分布を有す置換セオライトである。

この理由は、一次粒子が0.1μ以下の場合は、原体セオライトの網膜が非能率的に実用性に欠け、一方、1.0μ以上の場合は、置換セオライトの機能が制限される傾向、例えばゴムや漆への分散性および相溶性が著しく悪く、また、比表面積が小さくなつて活性能が甚少する等のことから置換セオライトの特性を実質的に活用できなくなるからである。また同様の理由から、特に光透過式粒度測定法による粒度分布が前記のようなシャープなものが最も効果的に置換セオライトの機能を発揮できる。なお、ゴムセオライトはその種子によって、性質上、量的に相当する金属の含水酸化物がセオライトも子表面に沈積したり、または一層過剰した

れすとなつて含むする場合がある。これはイオン交換の際に金属イオンか一酢酸水分子によつてイオン交換反応と並行して金属水酸化物が生成する場合があつてあるか、実用上はほとんど文面をきたすことなく、本質的に置換セオライトの機能を低下させない限り許容される。また、本発明においては結晶水を有する置換セオライトは勿論、それを脱水した無水の置換セオライトまで含むものである。このような置換セオライトの粒子の性質は多くの場合原体のナトリウムA型セオライトの粒子特性によつて本質的に決定される傾向にある。A型セオライトに結晶水等には導電性系に属する結晶であるため、通常のものは片や複数の結晶な角砂状の立方体状の粒子であるか、本発明においては、そのようなものも含むけれども球状の結晶粒子ないし立方体の角や棱間に相当する部分が消失して半円状圓錐となつて丸味のある立方体状をしたものが分離できよひ粒子の一様の点から特に好ましいものとして推奨できる。かかる形

または結晶颗粒として有用なものである。例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオンまたは亜鉛イオン等でイオン交換された置換セオライトは乳脂やゴムの添加剤として有効であり、コバルトイオンで交換された置換セオライトは油溶性セッサーとしてあるいは銅イオンで交換された置換セオライトは殺菌剤や防腐に好適である。

本発明にかかる置換セオライトの工業的かつ経済的に有利な製法は次の方法による。すなわち、珪藻ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液とをモル比 $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5$ ないし2の範囲においてパックミキシングのない状態で反応させてゲルを得た後、該ゲルを熟成して得られる結晶を水洗し、次いで該結晶粒子を金属塩水溶液に接触させてイオン交換することを特徴とする。

本発明にかかる製造方法で使用する塩料は珪藻ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液であり、その濃度は次に示すものが適当である。

状は市販セラミックの製法によつて容易に得られる。

代表的なものを述べると、第1出は前述する文献1においてモル比 $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5$ の条件で得られた液体ナトリウムA型セオライトの市販セラミック ($\times 3000$ 倍)、同じく第2出はこのセオライトを塩化カルシウム浴液でイオン交換したカルシウム置換A型セオライト (実施例No.1-2) のそれである。以降明らかのように、いずれも粒度が細つた丸味のある粗粒の立方体A型セオライトであり、置換セオライトは原体セオライトの基本骨格を、本質的に引きついでいることがわかる。これは他の置換体も全く同様でいずれも特徴的置換体となつている。

本発明にかかる置換セオライトは、例えば塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアセタール樹脂等の熱可塑性性質の改質のための助加剤、コム助加剤あるいは無機金屬で触媒されたものなど既

珪藻ソーダ水溶液: $\text{Na}_2\text{O} 5 \sim 20\%$

$\text{SiO}_4 5 \sim 20\%$

アルミニン酸ソーダ水溶液: $\text{Na}_2\text{O} 5 \sim 15\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 5 \sim 10\%$

本発明の製造方法で最も重要な部分はアルミニン酸ソーダ水溶液と珪藻ソーダ水溶液とを混合して初期アルミニノ珪藻ゲルを得る反応におけるゲルの調製およびゲルの熟成にある。

まずゲルの調製において、アルミニン酸ソーダ水溶液と珪藻ソーダ水溶液をパックミキシングのない状態で連続的に完全混合させることにより均一なゲルを調製する点に特徴を有する。との目的のため本発明では管状静的混合装置、遠心ポンプ等を使用し、これにアルミニン酸ソーダ水溶液と珪藻ソーダ水溶液を同時に注入して均一ゲルを連続的に調製する。

パックミキシングのない状態での反応といつては、A液とB液を混合して反応を行なわせる場合、反応系において常にA液とB液との直接的な接触、混合によって反応が行なわれる状態

特開昭57-77022(5)

を始めとする。

一般に、このような状態は強力な搅拌効果を伴う小規模の反応系に内反応液を速やかに導入するとともに反応生成物を速やかに系外に排出することによって（すなわち、強制的に短かい滞留時間での内反応液の完全混和によつて）達成されるものであるが、本発明の場合には反応未すなわち混合が室内での下記で定義する平均滞留時間が約：0秒以下であることが望ましく、その間に完全混合が行なわれることが必要である。

このような状態での反応は、既に著者の反応生成物が滞留している反応系内にA液およびB液を導入して行なう反応、あるいはA液またはB液中にB液またはA液を除々に添加混合して行なう反応（例れもバックミキシングを行なう反応）とは本質的に異なるものである。

後者の反応（バックミキシングを行なう反応）では、やれもA液およびB液はそれぞれ一旦反応生成物と並り合つて懸濁度や生成物の粒子状

態を示し、Vは反応器の容積(l)、aおよびbはそれぞれ珪酸ソーダ水溶液およびアルミニン酸ソーダ水溶液の注入速度(l/秒)を表わす。

本発明の方法において、反応器に注入するアルミニン酸ソーダ水溶液と珪酸ソーダ水溶液との量的比率は反応系のモル比(SiO₂/Al₂O₃)が0.3ないしそれぞれ0.3ないしそれぞれ0.3の範囲とする。この範囲以外では次の熟成処理の如何にかかわらず前記したような粒子特性を有するゼオライトが得られないが、操作上の問題も生じて好ましくない。熟成条件にもよるが、前記範囲において立方体の角いとれた丸味のある結晶粒子が得られ、特にモル比が低いと球状に近い均一な結晶粒子となる。

ゲルを調製するときの反応速度、つまり珪酸ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液の濃度、については特に限定する必要はない。A液ゼオライトの所要の粒径に応じて適宜選定すれば良い。一般に、反応速度が高い程生成するゲルの活性が高く、その他の熟成による結晶化もより

早くなどに何らかの影響を及ぼし合つたのちに互に影響して反応することになるからである。

なお、特開昭50-70289号には珪酸ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液との同時添加によるゲルの調製方法が記載されているが、この方法は回分式で長時間せん断力を与えて混合するのでバックミキシングを行なうものであり、本発明の製造方法とは本質的に異なるものである。

本発明の方法においては、バックミキシングのない状態で連続的に反応を行なうために反応器として強力な搅拌効果を発揮する小容積混合装置を使用するが、かかる混合装置としては、例えば管状静的混合装置、遠心ポンプ等を利用するが、特に前者が好ましい。

これらの反応器に珪酸ソーダ水溶液とアルミニン酸ソーダ水溶液を同時に注入し反応器中を通過させることによつて反応が行なわれるが、そのときの反応系での平均滞留時間t(秒)は次の算式に基いて算出することができる。

$$t = \frac{V}{a + b}$$

毎時間で終了し、得られるゼオライトの数量も大となる傾向がある。かくして、得られるゲルは、そのまま直ちに結晶化させるために熟成を行う。この結晶化の為の熟成は通常の方法と熟成することなく、過剰所量の水分を取除すればよい。一般には、30℃～130℃において1～10時間程度が許すことによつて行われる。

この場合結晶が低いと結晶化時間は長くなり、また粒子も小さくなる傾向となる。

熟成操作には、一般的には小容積混合によって行われるが、他にホモシナイザーの如き剪断力を与えて混合熟成することも好ましい。

また、この熟成において過剰アルカリ濃度すなわちNaOH濃度によつても粒子特性に影響があり、ゲル化反応によつて生成する過剰アルカリ濃度以上の場合は丸味を帯びた粒子か、一方逆にその濃度より低い場合は角切削状の立方体粒子となる傾向にある。

本発明の特徴として以上の如き上記によつていずれの形状であれ粒度がちがつて長い尖鋒

的比唯一な粒子特性を有するナトリウム型セオライトが生成する。

次に結晶化したセオライトスラリーはが過により母液を分離し、過剰アルカリが実質的に除去されるまで水洗してか過ケーヤを得、このセメライトと置換すべき金属塩水溶液と接触させてイオン交換処理を行うのであるが、この方法には幾つかの圖様が可認である。

例えば、洗浄ケーヤを水に再分散させて所定のスラリー濃度にし金属塩水溶液を該スラリーに添加混台する方法、カラム型式にしてセオライト塔へ金属塩水溶液を連続または非連続に流通させる方法がある。本発明ではいずれの接触方法であつても特に選択しないが、イオン交換の結果として残留ナトリウムイオンが Na_2O としてセオライト中に約1%重量以下となるように行ることが重要である。

なお、この操作中またはその間際ににおいて、モンナイザーの刃を剪断力を用いたり、盤式粉碎または分散を兼ねた手段を通宜採ることが

粒子特性の調整のうえで好ましいことである。この工程において、イオン交換の条件は、交換量、金属塩の種類等によつて一様でないか、共にして重要なことは反応系の pH は約 5 以上の弱酸ないしアルカリ性にすべきであり、その他濃度、時間またはスラリー濃度等は所當の條件に設定できる。この理由は約 pH 5 以下の場合には A 型セオライトの結晶構造が破壊され易くなるからであり、一方 pH の上昇はイオン交換すべき金属塩水溶液によつて異なり、例えば水酸化物を生成し易いような pH 域での接触は効率低下となるので選択する金属塩の性質等によつては定すべきであり、その他の条件はイオン交換の程度の問題であつて、置換セオライトの本質的な性記には直接的な影響はないので適宜好ましい条件を設定すればよい。例えば、本発明においては、スラリー濃度は多くとも 30 重量 %、好ましくは 5 ~ 20 重量 % のセオライトスラリーと金属塩水溶液とを常温または濃度 50% 以上の加熱状態で金属塩水溶液とを少なくとも

も 1 分以上、好ましくは 30 分 ~ 6 時間、
pH 5 以上において接触させることによつて所定の金属イオンとイオン交換される。この操作パラメータ处理においては 1 回に限らず、必要により 2 回以上の操作を繰り返して残留ナトリウムイオンが Na_2O として 1% 重量以下となるまで行うことが必要となる。

このように置換セオライトは原体セオライトとイオン交換すべき金属の可溶性塩水溶液と充分に接触させることによつて得られるが、可溶性金属としては各金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩または有機酸塩等が用いられる。かくて、イオン交換処理した後は母液を分離して次いで洗浄した後、乾燥および粉碎し、更すれば分散して有用な置換セオライトを得ることができる。なお、乾燥に当り更に加熱処理を行うことによつて結晶水をも脱水した活性化置換セオライトを得ることができ、更に必要に応じて界面活性剤や界面活性処理剤で所望により粒子表面の加工を行ふと一般置換セオライトの機

能を向上させることがある。

本発明にかかる製法により粒子特性の優れた有用な置換セオライトが工業的に製造でき、その用途面における機能の信頼性および持続性は著しいものがある。

以下、実施例について本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

珪藻ソーダ水溶液 ($\text{Na}_2\text{O} 8.1\%$, $\text{SiO}_2 4.63$) とアルミニン酸ソーダ水溶液 ($\text{Na}_2\text{O} 9.3\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 5.6\%$) を、ポンプを経由して反応系のモル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) がそれぞれ 0.1, 1.8, 2.0 となるような量的割合でスタティックミキサー（日本陶器（株）製の一槽の管状静的混合装置）に同時に連続的に注入してアルミニノ珪藻塩のゲルをバックミキシングのない瞬間的完全混合により生成させた。但し、反応時のスタティックミキサー中の内容物の平均滞留時間にはいずれも 1.2 秒以下であり、全液や水溶液の触底は 8.0 秒で終った。スタティックミキサーから連続的

特開昭57- 77022(7)

に抽出する反応生成物は一定量ずつ分離して採取した。このようにして各モル比での反応により得られたグル状の反応生成物を過塩素酸作用のもとで80°Cで2時間加熱すると銀粒子とアルカリ溶液からなる運動性に富むスラリーが得られた。このスラリーを沪過、洗浄によっては極から分離した洗浄ケーヤを得た。この一部をそれそれ採取してX線回折したところナトリウムA型ゼオライトであることが確認された。次いで各ケーヤを水に分散させてスラリー濃度100g/lのナトリウムA型ゼオライトスラリーを得た。

次いで濃度100g/lの塩化カルシウム水溶液30mlを各スラリー100mlの中へ添加混合した。このときのpHは9.2濃度は40%と常に一定にして約30分間イオン交換処理を行つた。次いでそれぞれ同様に水洗し濃度100%で乾燥後して粉末状のカルシウムA型ゼオライトを得た。得られた銀およびゼオライトの特性を調べるために、粉末X線回折装置起電子顕微鏡観察

光透過式粒度分布測定器/化学分析および電子顕微鏡観察によつて測定または観察したところ、次の結果を得られた。

表1表

実験番号	1-1	1-2	1-3
反応モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.8	1.8	2.0
粒子形状	角のとれた 丸みのある 立方形		
X線回折	アセチライト	同上	同上
10μm以上	0	0	0
1) 8~10μm	0.2	1.0	0.3
2) 6~8 μm	0.4	2.7	1.8
3) 4~6 μm	0.6	3.6	6.2
4) 2~4 μm	3.1	30.2	36.4
5) 1~2 μm	9.3	33.3	32.3
6) 0.1~1 μm	84.2	3.3	2.5
7) 0.1 μm以下	2.0	0.1	0
2) 平均粒径(μm)	0.3	2.3	2.3
100%含有率(%)	11.3	10.8	10.6
残留 Na_2O (%)	3.63	3.83	3.90

注1)、2)ヘキサメタ矽酸ソーダ0.1%水溶液

300mlにゼオライト試料約0.3gを添加し、充分に搅拌して均一な懸濁液としたものについて光透過式粒度分布測定器(セイシン企業(株)社製)を使用して30分で粒度曲線を作成し各粒度の分布を算出する。またその粒度分布の累積曲線から平均粒径を求める。

実験例 2

実験例1に於いて反応モル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)が1.8で得られた洗浄後のナトリウムA型ゼオライトとし、これを水に分散しスラリー濃度100g/lに調製した(このスラリーを“MR1.8スラリー”と称す)。

(2-1) “MR1.8スラリー”100mlに対し ZnCl_2

濃度100g/lの水溶液40mlを添加混合したのち、常温(27°C)で30分攪拌してイオン交換した。この時のpHは6.2であつた。次いでこれを水洗したのち分離したケーキを120°Cで乾燥粉砕して亜鉛A型ゼオライトを得た。

(2-2) “MR1.8スラリー”100mlに対し MgCl_2 100g/lの水溶液30mlを添加混合したのち、60°Cで30分攪拌してイオン交換した。この時のpHは8.6であつた。次いでこれを水洗したのち分離したケーキを120°Cで乾燥粉砕して、マグネシウムA型ゼオライトを得た。

特開昭57-77022(8)

(2-3) "MR 1.8スラリー" 100 部に対し Pb(NO₃)₂ 100g/l の水溶液 100 部を添加混合したのち、60℃で30分攪拌してイオン交換した。この時の pH は 7.3 であった。次いでこれを水洗したのち、分離したケーキを 120℃で乾燥後粉碎して、鉛-A 型ゼオライトを得た。

(2-4) "MR 1.8スラリー" 100 部に対し CoCl₂ 100g/l の水溶液 40 部を添加、混合したのち、60℃で30分攪拌してイオン交換した。この時の pH は 7.3 であった。次いでこれを水洗したのち分離したケーキを 120℃で乾燥後粉碎して、コバルト-A 型ゼオライトとした。

(2-5) "MR 1.8スラリー" 100 部に対し CuSO₄ 100g/l の水溶液 40 部を添加、混合したのち、60℃で30分攪拌してイオン交換した。この時の pH は 6.8 であった。次いでこれを水洗したのち分離したケーキを乾燥後粉碎して、銅-A 型ゼオライトとした。

以上の 3 種の酸処理ゼオライトの特性を調べる

ため、粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡観察、光透過度分布測定、化学分析、により測定又は検査した結果次の表(第 2 表)の如くなつた。

第 2 表

実験例名 粒子形状	2-1 丸味のある立方形	2-2 同 左	2-3 同 左	2-4 同 左	2-5 同 左
X 線回折	A型ゼオライト	同 左	同 左	同 左	同 左
粒度	10μm 以上	0	0	0	0
粒度分布 (%)	5~10μm	0.5	0.5	1.2	1.0
	6~8μm	2.5	2.2	3.8	2.5
	4~6μm	6.8	5.8	8.5	7.4
	2~4μm	5.2.1	4.8.0	5.1.6	5.1.7
	1~2μm	3.3.5	3.8.2	3.0.5	3.2.9
	0.1~1μm	4.5	3.3	4.2	4.8
	0.1μm 以下	0.1	0.2	0.1	0.1
平均粒径 [μ]	2.3	2.3	2.6	2.3	2.3
Pb 含有率 [重量 %]	ZnO / 8.2	MnO 7.0.2	PbO 29.5	CuO / 2.4	CuO / 2.6
残留 Na ₂ O [重量 %]	2.8.7	6.6.3	5.3.7	7.3.1	6.9.2

第3表

実験例3

実験例1において反応モル比0.8で得られた粗体のゲル100gに水50gを添加して濃度9.5%において6時間混合攪拌して熟成すると運動性のあるスラリーが得られた。次いで母液を分離し水洗して炉内ケーキを得た。この一部をとり粉末X線回折法にて調べたところナトリウムA型ゼオライトであることが確認された。この炉内ケーキをホモジナイザー(国産精工(株)社製)を通して水に再分散させて100g/lのスラリーを調整した後、 CaCl_2 水溶液100g/lを用いて実験例1と同様の条件にてイオン交換させてカルシウム置換ゼオライトを得た。その特性は次の通り。

実験例名	3-1		3-2 ⁽¹⁾	
	粒子形状	均一に帯つた角 砂糖状立方体	同 左	同 左
X線回折	A型ゼオライトのみ			
粒度分布 (%)	10μm以上 6~10μm 4~6μm 2~4μm 1~2μm 0.1~1μm 0.1μm以下	0 13.4 53.3 28.5 5.0 0.6 0.0	0 11.5 50.8 29.3 7.5 0.9 0.0	
平均粒径(μm)		5.3	5.3	
CaO含有率(%)		11.2	13.7	
残留Na ₂ O(%)		3.6	1.28	

注(1)実験例2-2は実験例2-1のイオン交換と同じ条件で2回繰り返した場合のものである。

参考例

実験例で得られた置換ゼオライトのハロゲン含有樹脂用安定剤としての性能を調べるために、

塩化ビニル樹脂(ゼオン103BP)100重量部に対して第2表に示す配合割合(重量部、以下同じ)で各ゼオライト試料と他の安定剤及び消泡剤をそれぞれ添加した塩化ビニル樹脂組成物の着色性を下記の方針で測定、評価してその結果を第2表に併せて示した。

(1) 静的着色安定性

各配合割合で塩化ビニル樹脂組成物を160°Cのテストロールで3分間混練したのち厚さ0.5mmのシート状にとり出した。得られたシートをよいこすりにありかつて試験片とした。試験片をより0°Cに保たれたギアオープン中にに入れ、無着色の性質変化を観察し下記の尺度で塩化ビニル樹脂組成物の耐劣化を評価した。

0.0	無着色	熱 劣 化 大
1.0	やや着色	
2.0	淡黒色	
3.0	黒色	
4.0	褐色	
5.0	褐色	

尚、ギア・オープン中20分までの着色を特に耐初期着色性として別に評価した。着色の無いものを耐初期着色性良好とした。

(2) 動的熱安定性(ロング・ラン性)

各配合割合の塩化ビニル樹脂組成物を190°Cのテストロールで继续して60分間混練しその間10分毎にシート状に取り出して着色の度合を上記4段階で評価した。

(3) 耐著熱変色性

塩化ビニル樹脂組成物を160°Cのテストロールで3分間混練し、厚さ0.5mmのシートとこれを二枚重ねて170°C、30kg/cm²で5分間熱プレスして試験片(厚さ1mm)とした。

この試験片を100°Cに保たれたギア・オープン中に4時間放置したのち熱変色の度合を観察した。熱変色の少ないものを耐著熱変色性良好とした。

(4) 耐候性

(1) 屋外曝露試験

上記試験片(1mm厚)を6ヶ月間屋外に曝

特開昭57- 77022(10)

算して試験片の変色の度合から、塩化ビニル樹脂組成物の耐候性を評価した。変色の度合の少ないものを耐候性良好とした。

(II) 紫外線試験(紫外線照射)

上記試験片に紫外線灯によつて紫外線を24時間照射したのち、試験片の変色の度合から耐光性を評価した。変色の少ないものを耐光性良好とした。

(3) 耐ブルーミング性

上記試験片を70°Cの温水に24時間浸漬したのち風乾し、試験片の表面への白色吐出状態を観察して耐ブルーミング性を評価した。白化の程度が少ないものを耐ブルーミング性良好と判定した。

(4) 耐プレートアウト性

各塩化ビニル樹脂組成物に更にウオッティングレットド1.0部を添加したものを160°Cのテストロールで10分間混練し、シート状に取り出し、次にロール表面を掃除することなく別に用意した下記のクリーニング配合の塩化ビニル樹

脂組成物を5分間同一条件で混練したのちシートとし、シートのロール表面の残存附着物による赤色着色の程度から耐プレートアウト性を評価した。赤色着色の少ないものを耐プレートアウト性良好と判定した。

クリーニング配合

塩化ビニル樹脂(ゼオン10JEP)	100部
DOP	40
炭酸カルシウム	10
酸化チタン	1
Cd-Eu系複合金銀石ケン	1

尚、表においてR-1のNa₂O / 2.0%のものに実施例一でカルシウムイオン交換をしなかつたもの(原体のナトリウムA型ゼミライト)、R-2のNa₂O / 2.0%のものはイオン交換当量の40%の塩化カルシウムを用いて実施例1と同じイオン交換条件(温度、時間、スラリー濃度、担持、洗浄、乾燥)で処理したもので比較用のサンプルとした。

表から判る様に、本発明による特定なセ

オライトは熱安定性耐候性、加工性共に有効であり、良質塩化ビニル添加物として優秀であることが判る。

第 1 表

配合 等性	試料名	参考例				比較参考例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
配 合 比 例 (phr)	R-1 (Na ₂ O / 7.0 %)	/				/				
	R-2 (/ 3.0)	/				/				
	1-1 (/ 3.65)	/		/						
	1-3 (/ 3.90)	/	1	/		2	3		2.5	
静 的 熱 安 定 性	三塩基性硬脂酸	2	3							1.5
	ステアリン酸鉛	/	/			/	/			1
	オクチル鉛カルバミド	/	/			/	/			1
	ステアリン酸カルシウム	/	/			/	/			1
	ステアリルアルコール				1	1		1	1	
耐 初 期 着 色 性	300°C 昇温 時間 (分)	原片 10分 ギアオープ 20 30 40 60	0.0 1.0 1.0 2.0 3.0 4.0	0.0 0.0 1.0 1.0 2.0 3.0	0.0 1.0 1.0 3.0 3.0 4.0	0.0 1.0 1.0 3.0 3.0 4.0	0.0 1.0 1.0 3.0 3.0 4.0	0.0 1.0 1.0 3.0 3.0 4.0	0.0 1.0 1.0 3.0 3.0 4.0	0.0 1.0 1.0 3.0 3.0 4.0
	凌 液 度 度 度 度 度	可 良 良 良 良 可	良 良 良 良 良 良							

第 2 表 (続き)

動 的 熱 安 定 性	170°C 昇温 時間 (分)	10分 20 30 40 60	耐 熱 着 色 性									
			0.0 1.0 2.0 3.0 4.0	0.0 1.0 2.0 3.0 4.0	0.0 1.0 2.0 3.0 4.0	0.0 1.0 2.0 3.0 4.0	1.0 2.0 3.0 4.0 5.0	1.0 2.0 3.0 4.0 5.0	1.0 2.0 3.0 4.0 5.0	1.0 2.0 3.0 4.0 5.0	1.0 2.0 3.0 4.0 5.0	
耐 候 性	耐 熱 着 色 性	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	可 可 可 可 可	可 可 可 可 可	可 可 可 可 可	可 可 可 可 可	可 可 可 可 可	
	耐 外 曝 露 6ヶ月	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	不可 不可 不可 不可 不可	可 可 可 可 可	不可 不可 不可 不可 不可	可 可 可 可 可	可 可 可 可 可	
	耐 燃 燒 性	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	
耐 ノ レ ー ト ア ウ ト 性	耐 ノ レ ー ト ア ウ ト 性	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	可 可 可 可 可	
	耐 ブル ー ミ ン グ 性	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	良 良 良 良 良	可 可 可 可 可	

参考例 2

安分化していない高密度ポリエチレン樹脂配合（メルトイントックス0.9）100重量部に対してホウ酸が、配合割合（直首部）で実施せられた場合ゼオライト、硬化防止剤類及び有機物質を添加したポリエチレン樹脂組成物の特性を下記の方法で測定、併せてその結果を以下に併せて示した。

(1) 耐熱安定性

各配合割合のポリエチレン樹脂組成物を前ロール表面温度160°C、後ロール表面温度120°Cに調節したテストロールで3分間混練したのちさり3mmのシート状にとり出した。せられたシートを3mm×3mmの中間に切り取つて試験片とした。試験片を200°Cに保たれたギア・オーブン中に入れ、無色の経時変化を観察し下記の数値でポリエチレン樹脂組成物の耐熱変色性を評価した。

1.0	無色	無変色性
2.0	微黄色	変色性
3.0	黄色	大変色性

(2) 耐ブリーティング

上記試験片を蛍光灯で24時間照射し、表面への吐出度（ブリーティング）を肉眼で観察して下記の数値で評価した。

1.0	ブリーティングなし
2.0	わずかに認められる
3.0	ブリーティングあり

(3) 耐ブルーミング

上記試験片を70°Cの温水に24時間浸漬したのち風乾して表面への吐出度（ブルーミング）を肉眼で観察して下記の数値で評価した。

1.0	ブルーミングなし
2.0	わずかに認められる
3.0	ブルーミングあり

(4) ロール粘着性

各配合のポリエチレン樹脂組成物をテストロールで混練する際のロールへの粘着程度を観察し下記の数値で評価した。

1.0	粘着しない
2.0	わずかに粘着する
3.0	粘着する

表 3 試験

配合・特性	試験例	比較試験例										参考例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
配合	試験例	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ステアリン酸カルシウム													
4,4'-ノーニル三ブナル- ρ -クレノール (BHT)	0.2									0.1	0.1		
2,2-ビス(4-オキシフェニル)プロパン (ビスフェノールA)	0.2										0.1		
4,4'-ブチリデンビス(4-メチル-6-ノーニルフェノール)	0.3												
(D.E.T.) ベンタエリスリチル-テトラキス[4-(4-ジメチジメチルエチル)ブチル-4ヒドロキシフェニル]プロピオノート		0.2	0.1								0.1	0.05	
A-A型セオライト(実験例No.3)										0.1	0.1	0.2	
E-A型セオライト(実験例No.1)										0.1			
B-E(4.5, 1.7, 0.6)									0.1				
耐熱安定性	試験例	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
200°Cギアオーブン中 着色の経時変化	15分	1.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	
45	2.0	3.0	1.5	1.0	2.0	1.5	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	
60	2.5	3.0	1.5	1.0	2.5	2.0	2.0	2.0	2.5	3.0	1.0	2.0	
90	3.0	3.0	2.0	1.0	3.0	3.0	2.5	3.0	3.0	1.0	1.0	2.0	
耐フリーティング		2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
耐ブルーミング		3.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
ロール粘着性		3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	

注ビスフェノールを配合した場合は、灰色又は黒色となる。

第 6 表

ゴム配合剤	%	1-1	1-2	1-3	(比較例)
SBR(二ポール1502)	100	100	100	100	
カーボンブラック (SRF)	50	50	50	50	
亜鉛粉	2	1	—	—	5
配合剤	ステアリン酸	1	1	1	1
組成	加硫促進剤 (MBTS)	1.5	1.5	1.5	1.5
	(TMTD)	0.2	0.2	0.2	0.2
性質	硫黄	2	2	2	2
	ナフテン系プロセス油	5	5	5	5
加硫時間	亜鉛置換 A型ゼオライト	3	4	5	—
(1) RMT	48.0	38.0	26	68.0	
性質	(2) T 0.9 (分)	2.9	1.4	1.4	4.6
	(3) 加硫時間 (分)	24.5	10	11	42

- (1) RMT は加硫ゴムのモジュラスに對応する最大トルク値。
 (2) T 0.9 は最大トルク値の 90 % を持るに要する時間 (分)。

(3) 加硫時間は最小トルク値よりも 1.5 單位上昇するまでの時間 T_{0.9} (分) と T 0.9 の差、即ち、T 0.9 - T_{0.9} によって求められ、その値が小さい程加硫速度が速いことを示す。

次に、これらの未加硫の組成物を常法によりノミで加硫して得られたゴム組成物について、下記に示す方法で物理性能を測定した結果を第 7 表に示す。

第 6 表及び第 7 表の結果から常法 A 型ゼオライトを SBR に添加することによって加硫時間の短縮、伸び率等のゴム組成物の性質を改善することができる。

加硫時間 (分)	M ₁₀₀ (1) (kg/cm ²)		M ₁₀₀ (2) (kg/cm ²)		伸び (%)		引張り強さ (kg/cm ²)	
	M ₁₀₀ (1) (kg/cm ²)	M ₁₀₀ (2) (kg/cm ²)	M ₁₀₀ (1) (kg/cm ²)	M ₁₀₀ (2) (kg/cm ²)	伸び (%)	引張り強さ (kg/cm ²)	伸び (%)	引張り強さ (kg/cm ²)
2.0	1.6	7.0	4.90	1.1	54	5.4	52	6.2
4.0	1.6	6.7	4.30	1.28	54	5.6	52	6.2
6.0	1.6	9.6	3.90	1.30	57	5.6	57	6.2
1.0	1.4	7.8	6.10	1.33	52	5.0	52	6.2
2.0	1.5	7.9	4.80	1.27	54	5.4	52	6.2
3.0	1.6	1.05	4.70	1.26	54	5.6	52	6.2
2.0	1.1	7.8	6.30	1.32	50	5.0	52	6.2
4.0	1.2	9.9	7.20	1.43	52	5.4	52	6.2
6.0	1.2	1.03	7.10	1.51	52	5.2	52	6.2
2.0	2.2	1.04	4.40	1.43	57	5.7	57	6.2
4.0	2.9	1.34	3.20	1.53	62	6.2	62	6.2
6.0	3.0	—	2.90	1.54	62	6.2	62	6.2

注: (1) M₁₀₀, M₁₀₀ (2) はそれぞれ 300 番引張り引張り力、力、500 番引張り引張り力、力を表す。

特開昭57- 77022 (14)

第 1 図

なお、加熱焼成は下記によつて行つた。

焼成用ロール寸法 $20.3\text{cm} \times 43.7\text{cm}$
(8×18 インチ)

回転数 18 rpm

回転比 1/1

表面温度 $50 \pm 5^\circ\text{C}$

加熱条件 : $150^\circ\text{C} \times$ 分

評価法

試験片 : JIS J 特ダシベル

試験機 : ショクバー式引張試験機
(容量 30kgf)

試験方法 : JIS K 6301 C 単調

※ 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明におけるナトリウム A 型ゼオライト；第 2 図はそのゼオライトのカルシウム置換 A 型ゼオライトの走査型電子顕微鏡写真 ($\times 3000$) である。

特許出願人 日本化学工業株式会社

代理人 曽我 達 賀



第 2 図

